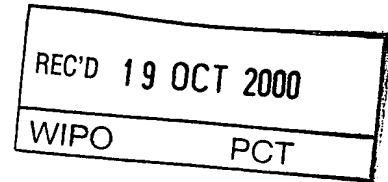


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND #2**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)EP 00 / 9128
EJV**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

199 45 942.8

Anmeldetag:

24. September 1999

Anmelder/Inhaber:

Vacuumschmelze GmbH, Hanau/DE

Bezeichnung:

Borarme Nd-Fe-B-Legierung und Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten aus dieser Legierung

IPC:

H 01 F 1/057

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.München, den 25. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag
Dzierzon

Beschreibung

Borarme Nd-Fe-B-Legierung und Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten aus dieser Legierung ,

5

Die Erfindung betrifft eine Legierung auf der Basis von wenigstens einer Seltenen Erde, wenigstens einem Übergangsmetall und Bor sowie ein Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten aus dieser Legierung.

10

Derartige Legierungen und Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten aus dieser Legierung sind aus der EP-A-0 124 655 bekannt. In dem bekannten Verfahren wird zunächst eine Legierung auf der Basis von Neodym, Eisen und Bor erschmolzen. Die Legierung wird zu einem Schmelzblock abgegossen, der anschließend zu Pulver zerkleinert wird. Aus dem Pulver werden im Magnetfeld Rohlinge gepreßt, die schließlich gesintert werden.

20

Für viele Anwendungen von Nd-Fe-B-Dauermagneten, insbesondere in Motoren und Antrieben aller Art, ist die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei 150°C entscheidend für die Qualität des Dauermagneten. Bei geringer Gegenfeldbelastung muß die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei 150°C mindestens 4,5 kOe, besser mehr als 5 kOe betragen. Bei hoher Gegenfeldbelastung sind sogar Werte oberhalb von 13 kOe bei 150°C gefordert. Neben der hohen Koerzitivfeldstärke H_{CJ} sollen solche Magnete auch eine möglichst hohe Remanenz B_r aufweisen. Beispielsweise soll die Remanenz B_r von Nd-Fe-B-Dauermagneten, die bei 150°C eine Koerzitivfeldstärke H_{CJ} im Bereich von 4,5 kOe aufweisen, bei Raumtemperatur mindestens 1,29 T, besser jedoch mehr als 1,35 T betragen.

30

35

Für Motoranwendungen ist außerdem gefordert, daß der reversible Temperaturkoeffizient der Remanenz TK (B_r) im Temperaturbereich von 20°C bis 150°C besser als -0,11 %/K sein soll. Zusätzlich sollen derartige Dauermagnete eine möglichst gute

Korrosionsbeständigkeit aufweisen, um aufwendige und teure Beschichtungen überflüssig zu machen. So wird zum Beispiel gefordert, daß der Masseverlust von unbeschichteten Magneten im sogenannten HAST-Test nach zehn Tagen kleiner als 1 mg/cm^2 sein soll. Im HAST-Test werden die Dauermagnete bei einer Temperatur von 130°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95 % einem Druck von 2,7 bar ausgesetzt.

Diese Anforderungen werden von herkömmlichen Nd-Fe-B-Dauermagneten nicht erfüllt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Legierung für Dauermagnete auf der Basis wenigstens einer Seltenen Erde, wenigstens eines Übergangsmetalls und Bor zu schaffen, die bei gleicher Remanenz B_r eine höhere Koerzitivfeldstärke H_{CJ} als herkömmliche Legierungen aufweist sowie über einen niedrigen Temperaturkoeffizient der Remanenz verfügt und korrosionsbeständig ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Legierung mit den im Anspruch 1 angegebenen Merkmalen gelöst.

Herkömmliche Nd-Fe-B-Legierungen bestehen im wesentlichen aus drei Phasen: der hartmagnetischen ϕ -Phase mit der Zusammensetzung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, der unmagnetischen η -Phase mit der Zusammensetzung $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ und der unmagnetischen Zwickelphase die nahezu ausschließlich aus Nd besteht. Die Nd-reiche Zwickelphase trennt die Körner der ϕ -Phase magnetisch voneinander, was eine hohe Koerzitivfeldstärke H_{CJ} zur Folge hat. Bei zu geringen Konzentrationen an B besteht jedoch die Gefahr, daß sich an Stelle der unmagnetischen η -Phase die weichmagnetische $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ -Phase bildet, wodurch sich die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} erheblich reduziert. Anders als bei herkömmlichen Nd-Fe-B-Legierungen entsteht bei den erfindungsgemäß hergestellten Legierungen beim Unterschreiten eines kritischen B-Gehalts an Stelle der unmagnetischen η -Phase nicht die für die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} schädliche $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ -Phase, sondern

zunächst eine Reihe von unmagnetischen Ga-haltigen Phasen. Diese Ga-haltigen Phasen tragen im Gegensatz zur ferromagnetischen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ -Phase zur magnetischen Entkopplung der Körner der ϕ -Phase bei, wodurch sich die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} und auch die Temperaturabhängigkeit der Legierung verbessert.

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten aus dieser Legierung anzugeben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den im Anspruch 6 angegebenen Merkmalen gelöst.

Bei geschickter Temperaturführung können besonders hohe Werte für die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} erzielt werden. Hervorzuheben ist dabei, daß insbesondere bei schneller Abkühlung besonders gute Werte für die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} erreicht werden. Eine schnelle Abkühlung ist jedoch gleichbedeutend mit einer effektiven Nutzung der Öfen. Dagegen können bei langsamer Kühlung auch große Dauermagnetteile hergestellt werden, ohne daß sich in den Dauermagnetteilen Abkühlrisse bilden und sich die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} wesentlich verringert.

Nachfolgend wird die Erfindung näher anhand der beigefügten Zeichnung erläutert. Es zeigen:

Figur 1 einen Ausschnitt aus einem Phasendiagramm für Nd-Fe-B-Dauermagnete;

Figur 2 eine Darstellung des Zusammenhangs zwischen Remanenz B_r und Koerzitivfeldstärke H_{CJ} für verschiedene Nd-Fe-B-Dauermagnete;

Figur 3 ein Diagramm mit der Temperaturführung beim Sintern und Anlassen;

Figur 4 ein weiteres Diagramm mit einer weiteren möglichen Temperaturführung beim Sintern und Anlassen;

5 Figur 5 eine Darstellung, aus der die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} von der Art der Temperaturführung beim Sintern und Anlassen ersichtlich ist;

10 Figur 6 ein Diagramm, aus dem die Abhängigkeit der Remanenz B_r vom effektiven Gehalt an Bor und Seltenen Erden hervorgeht;

15 Figur 7 eine Darstellung, die die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei 150°C vom effektiven Gehalt an Bor und Seltenen Erden bei langsamem Abkühlen zeigt;

20 Figur 8 eine Darstellung, die die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Koerzitivfeldstärke $TK(H_{CJ})$ vom effektiven Gehalt an Bor und Seltenen Erden bei langsamem Abkühlen darstellt;

25 Figur 9 eine Darstellung, die die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei 150°C vom effektiven Gehalt an Bor und Seltenen Erden beim schnellen Abkühlen zeigt; und

30 Figur 10 eine Darstellung, die die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten $TK(H_{CJ})$ der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} vom effektiven Gehalt an Bor und Seltenen Erden bei schneller Kühlung darstellt.

35 Figur 1 ist ein Phasendiagramm, das die Zusammensetzung einer Nd-Fe-B-Legierung in Abhängigkeit vom effektiven Gehalt an Bor und Seltenen Erden zeigt. Das für die Anwendung als Dauermagnet geeignete Gefüge tritt vor allem innerhalb eines Phasendreiecks 1 auf. Innerhalb dieses Phasendreiecks 1 besteht die Legierung aus hartmagnetischen Körnern der ϕ -Phase mit der Zusammensetzung $Nd_2Fe_{14}B$, sowie aus Körnern der unma-

gnetischen η -Phase mit der Zusammensetzung $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ und der unmagnetischen Zwickelphase, die nahezu ausschließlich aus Nd besteht. Die Nd-reiche Zwickelphase trennt die Körner der ϕ -Phase magnetisch voreinander, was notwendig ist, um eine hohe Koerzitivfeldstärke H_{cJ} zu erzielen.

Um beurteilen zu können, ob eine bestimmte Zusammensetzung der Legierung innerhalb oder außerhalb des Phasendreiecks 1 liegt, ist es zunächst notwendig, den Gehalt an Seltenen Erden und Bor bezüglich der Verunreinigungen zu korrigieren, da ein Teil des Nd in der Form von Nd-Oxiden, Nd-Nickelkarbiden und Nd-Nitriden gebunden ist. Der effektive Gehalt an Seltenen Erden $[\text{SE}]_{\text{eff}}$ und der effektive Gehalt an Bor $[\text{B}]_{\text{eff}}$ ergibt sich aus folgenden Formeln:

15

$$[\text{SE}]_{\text{eff}} = ([\text{SE}] - [\Delta \text{SE}])f,$$

$$[\text{B}]_{\text{eff}} = [\text{B}]f,$$

wobei $[\text{SE}]$ und $[\text{B}]$ jeweils die Gewichtsanteile an Seltenen Erden und Bor sind. $[\Delta \text{SE}]$ ist der Anteil an Seltenen Erden, der in den Verbindungen Nd_2O_3 , Nd_2CO und NdN gebunden ist. f ist ein Normierungsfaktor:

$$[\Delta \text{SE}] = 5,993 [\text{O}] + 16,05 [\text{C}] + 10,30 [\text{N}]$$

$$f = 100 / ([100 - [\Delta \text{SE}] - [\text{O}] - [\text{C}] - [\text{N}]]).$$

$[\text{O}]$, $[\text{C}]$ und $[\text{N}]$ sind dabei die Gewichtsanteile von O, C und N. In den genannten Formeln sind alle Angaben Konzentrationsangaben in Gew.%.

30

Der effektive Gehalt an Seltenen Erden und Bor beeinflusst den Aufbau des Gefüges. Im Punkt η des Phasendreiecks 1 liegt das Gefüge nahezu ausschließlich in Form der η -Phase vor. Im Punkt ϕ des Phasendreiecks 1 ist die Legierung in der ϕ -Phase, während sie im Punkt SE im wesentlichen aus der Nd-reichen Zwickelphase besteht. Der Anteil an der η -Phase kann im Prinzip beliebig klein sein. Bei einem zu geringen Bor-Gehalt be-

35

steht jedoch die Gefahr, daß sich an Stelle der unmagnetischen η -Phase die weichmagnetische $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ -Phase bildet, wodurch sich die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} erheblich reduziert. Die Zusammensetzung der Nd-Fe-B-Dauermagnete wird demzufolge

5 herkömmlicherweise immer so gewählt, daß sie innerhalb des Phasendreiecks 1, insbesondere oberhalb der Konode 2 liegt. Die Werte für die jeweiligen Punkte im Phasendiagramm aus Figur 1 sind in Tabelle 1 eingetragen.

	SE in Gew.%	B-Gehalt in Gew.%	Fe-Gehalt in Gew.%
φ	26,68	1,000	Rest
η	37,3	10,2	Rest
Nd-reich	98	0	Rest
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	23,3	0	Rest

10
Tabelle 1

Für viele Anwendungen von Nd-Fe-B-Dauermagneten, insbesondere in Motoren und Antrieben aller Art, ist nun aber die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei 150°C wesentlich. Die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} der verwendeten Nd-Fe-B-Dauermagnete soll bei geringer Gegenfeldbelastung wenigstens 4,5 kOe, besser wenigstens 5 kOe betragen. Bei höherer Gegenfeldbelastung sind noch höhere Werte oberhalb von 13 kOe bei 150°C gefordert.

15 Neben einer hohen Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei einer Temperatur von 150°C sollen derartige Nd-Fe-B-Dauermagnete auch eine möglichst hohe Remanenz B_r haben.

Insbesondere für die Anwendung in Motoren wird verlangt, daß

25 der reversible Temperaturkoeffizient der Remanenz TK (B_r) im Temperaturbereich von 20°C bis 150°C besser als -0,11 %/K sein soll.

Zusätzlich sollen die Nd-Fe-B-Dauermagnete eine möglichst gute Korrosionsbeständigkeit haben, um aufwendige und teure Beschichtungen überflüssig zu machen.

30

Es wurde herausgefunden, daß sich durch den Zusatz von Gallium zur Legierung unterhalb der Konode 2 ein Phasengebiet 3 ausbildet, in dem neben der hartmagnetischen ϕ -Phase und neben der unmagnetischen Nd-reichen Phase weitere Ga-haltige Phasen vorliegen. Eine Konode 4 trennt das Phasengebiet 3 von einem weiteren Phasengebiet 5, in dem die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ -Phase überwiegt. Überraschenderweise ist es nun möglich, mit den Legierungen im Phasengebiet 3 die an Nd-Fe-B-Dauermagnete beim Einsatz in Motoren gestellten Anforderungen zu erfüllen. Diese Verbesserung läßt sich durch folgendes metallurgisches Modell erklären: bei herkömmlichen Nd-Fe-B-Dauermagneten entsteht die weichmagnetische, für die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} schädliche $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ -Phase, wenn der durch die Grenzlinie 2 veranschaulichte kritische Bor-Gehalt unterschritten wird. Beim Zusatz von Gallium, Kobalt und Kupfer zur Nd-Fe-B-Legierung entsteht beim Unterschreiten der Grenzlinie 2 anstelle der unmagnetischen η -Phase nicht die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ -Phase, sondern zunächst eine Reihe von unmagnetischen Ga-haltigen Phasen. Diese Ga-haltigen Phasen tragen im Gegensatz zum $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ -Phase zur magnetischen Entkopplung der Körner aus der ϕ -Phase bei. Dadurch verbessert sich die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} und auch deren Temperaturkoeffizient. Eine weitere Reduktion des Bor-Gehalts führt schließlich dann doch zur Bildung der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ -Phase im Phasengebiet 5 und damit zum Zusammenbruch der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} .

Neben Gallium können auch Co und Cu der Legierung mit vorteilhafter Wirkung hinzugesetzt werden.

Durch Zulegieren von Co läßt sich beispielsweise der Temperaturkoeffizient der Remanenz TK (B_r) von Nd-Fe-B-Dauermagneten verbessern. Insbesondere wird der Temperaturkoeffizient der Remanenz TK (B_r) durch Zulegieren von 3 Gew.% Co von -0,12 %/K auf etwa -0,105 %/K verbessert. Wenn jedoch nur Co zulegiert wird, führt dies zur Bildung einer weichmagnetischen SECo_2 -Laves-Phase, wodurch die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} beträchtlich reduziert wird. Die Bildung dieser schädlichen

Laves-Phase läßt sich durch gleichzeitiges Zulegieren von Cu verhindern. Als günstig erwiesen hat sich der Zusatz von 0,05 bis 0,2 Gew.% Cu. Außerdem können Cu-haltige Nd-Fe-B-Dauermagnete nach einer im Herstellungsprozeß durchgeführten Wärmebehandlung langsam gekühlt werden, ohne daß die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} wesentlich reduziert wird.

Die Beständigkeit der Nd-Fe-B-Dauermagnete gegen die Korrosion durch Wasserdampf wird durch zusätzliches Zulegieren von Co, Cu und Ga im Vergleich zu herkömmlichen Nd-Fe-B-Dauermagnete um etwa drei Größenordnungen verbessert. Dabei wird eine besonders reaktive Nd-reiche Zwickelphase weitgehend durch chemisch edlere Co-, Cu- und Ga-haltige Phasen ersetzt.

Durch diese Maßnahmen ergeben sich Nd-Fe-B-Dauermagnete, die im sogenannten HAST-Test nach zehn Tagen einen auf die Oberfläche des Nd-Fe-B-Dauermagneten bezogenen Masseverlust von $< 1 \text{ mg/cm}^2$ aufweisen. Im sogenannten HAST-Test werden die Nd-Fe-B-Dauermagnete bei einer Temperatur von 130°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95 % einem Druck von 2,7 bar ausgesetzt.

Außerdem ist es möglich, die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} zu erhöhen, indem ein Teil des Nd durch Dy, Tb oder Ho ersetzt wird, ohne daß das Verhältnis von Gehalt an Seltenen Erden zum Gehalt an Fe und B wesentlich verändert wird. Da sich das magnetische Moment von Dy, Tb und Ho im Gegensatz zu Nd antiparallel zum magnetischen Moment von Fe ausrichtet, führt dies zwangsläufig zu einer Reduktion der erreichbaren Remanenz B_r . Dies bedeutet, daß die Zunahme der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} mit einer Abnahme der Remanenz B_r verbunden ist.

Dieser Zusammenhang ist in Figur 2 und der zugehörigen Tabelle 2 dargestellt.

Legierung	SE, effektiv	B, effektiv	Dy	Co	Cu	Ga	H_{CJ} (20°C, kOe)	H_{CJ} (150°C, kOe)	$B_r(20^\circ\text{C}, T)$
A 1	29,2	0,98	3	-	-	-	17	3,5	1,33
A 2	29,5	0,98	4,6	-	-	-	21	5	1,28
A 3	29,6	0,98	6,5	-	-	-	26	8	1,22
A 4	29,7	0,98	8,6	-	-	-	31	11	1,16
B 1	29,3	0,94	3	3	0,15	0,23	18	5,3	1,35
B 2	29,5	0,94	5,5	3	0,15	0,23	23	8	1,28
B 3	30	0,93	9,5	3	0,15	0,23	31	13	1,18

Tabelle 2

- 5 Die Legierungen A1 bis A4 stellen herkömmliche Legierungen mit den in der Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen dar. Bei den Legierungen B1 bis B3 handelt es sich um Legierungen gemäß der Erfindung. Anhand von Figur 2 wird deutlich, daß mit zunehmendem Gehalt an Dy zwar die Koerzitivfeldstärke zu-
10 nimmt, aber die Remanenz abnimmt.

Außerdem läßt Figur 2 erkennen, daß die Legierungen, denen Co, Cu und Ga zulegiert worden ist, bei gleicher Remanenz B_r im Vergleich zu herkömmlichen Legierungen eine höhere Koerzitivfeldstärke H_{CJ} aufweisen. Letzteres gilt nicht nur für
15 Raumtemperatur, sondern insbesondere auch bei 150°C.

Nd-Fe-B-Legierungen mit einem Gehalt von Dy im Bereich 3 Gew.% sind nun systematisch untersucht worden. Die Ergebnisse
20 dieser Untersuchungen sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß die magnetischen Eigenschaften der Nd-Fe-B-Dauermagnete wesentlich von der Temperaturführung während der im Rahmen des Herstellprozesses durchgeführten Wärmebehand-
25 lungen abhängen.

Nd-Fe-B-Legierungen werden üblicherweise dadurch hergestellt, daß zunächst die Legierung mit den gewünschten Zusammensetzungen erschmolzen und zu einem Schmelzblock abgegossen wird.

Der Schmelzblock wird dann zu Pulver zerkleinert und gegebenenfalls zur Korrektur der Endzusammensetzung mit anderen Pulvern gemischt. Das fertige Pulver wird dann in einem Magnetfeld ausgerichtet und parallel oder senkrecht zur Magnetfeldrichtung oder auch durch isostatischen Druck zu Grünlingen verpreßt. Die Grünlinge werden anschließend, wie in Figur 3 und 4 dargestellt, einem Sintervorgang 6 unterzogen. Bei dem in Figur 3 dargestellten Beispiel der Temperaturführung wird nach dem Sintervorgang 6 eine Wärmebehandlung 7 durchgeführt. Die Abkühlung von der Anlaßtemperatur kann langsam, wie in Figur 3, oder schnell, wie in Figur 4, erfolgen.

In Figur 5 ist die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} in Abhängigkeit vom effektiven Bor-Gehalt und der Abkühlgeschwindigkeit $\Delta T/\Delta t$ dargestellt. Aus Figur 5 geht hervor, daß eine hohe Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei einem hohen Bor-Gehalt nur in einem engen Temperaturfenster zwischen 440 und 500°C erreicht wird. Bei niedrigem effektivem Bor-Gehalt dagegen können hohe Koerzitivfeldstärken H_{CJ} in einem größeren Temperaturfenster erzielt werden. So nimmt die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} mit abnehmendem Bor-Gehalt um nahezu 3 kOe zu. Durch eine schnelle Abkühlung unterhalb von 750°C im Rahmen des Sintervorgangs und durch schnelles Abkühlen von der Anlaßtemperatur läßt sich die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} noch einmal um etwa 1 kOe erhöhen.

Von besonderem Interesse sind die hohen Koerzitivfeldstärken H_{CJ} , die sich trotz langsamer Kühlung bei einem niedrigen effektiven Gehalt an Bor von 0,92 Gew.% ergeben. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn Nd-Fe-B-Dauermagnete mit großen Querschnittsflächen hergestellt werden sollen. Denn für derartige Teile sind während der Sinterung und der Wärmebehandlung nur geringe Abkühlgeschwindigkeiten $\Delta T/\Delta t < 10$ K/min zulässig, um Abkühlrisse zu vermeiden. Diese geringen Abkühlgeschwindigkeiten dürfen jedoch nur zu einer geringfügigen Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften führen. Gemäß Figur 5 ist es durchaus möglich, Nd-Fe-B-Dauermagnete

nach der Wärmebehandlung langsam mit Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 2 K/min ohne wesentliche Beeinträchtigung der magnetischen Eigenschaften abzukühlen, sofern nur die Nd-Fe-B-Legierung borarm ist. Unter einer borarmen Nd-Fe-B-Legierung ist dabei eine Legierung zu verstehen, deren effektiver Bor-Gehalt unterhalb der Konode 2 liegt.

In den Tabellen 3 und 4 sind Zusammensetzungen und magnetischen Eigenschaften von isostatisch gepreßten Nd-Fe-B-Dauermagneten mit unterschiedlichem effektivem Gehalt an Seltenen Erden und Bor aufgelistet. Die fett gedruckten Angaben beziehen sich auf die borarmen Legierungen gemäß der Erfindung. Alle Nd-Fe-B-Dauermagnete sind nach dem gängigen pulvermetallurgischen Verfahren hergestellt und bei etwa 1060°C auf eine Dichte $> 7,6 \text{ g/cm}^3$ gesintert worden. Die in Tabelle 3 aufgeführten Nd-Fe-B-Dauermagnete sind von Sintertemperatur langsam mit etwa 1 bis 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt worden. Danach sind diese bei einer Temperatur von 440°C bis 560°C für ein bis zwei Stunden getempert worden und wieder langsam mit etwa 1 bis 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt worden. Die in Tabelle 4 aufgelisteten Magnete sind von Sintertemperatur zunächst langsam mit etwa 2 K/min auf etwa 750°C und nach einer Haltezeit von etwa 1 Stunde mit etwa 30 bis 50 K/min schnell auf Raumtemperatur abgeschreckt worden. Diese Nd-Fe-B-Dauermagnete wurden nach einer anschließenden Temperung bei 470 bis 530°C wiederum schnell mit etwa 30 bis 50 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

In Figur 6 sind die Werte für die Remanenz B_r für die Legierungen aus Tabelle 3 in Abhängigkeit vom effektiven Gehalt an Bor und Seltenen Erden eingetragen. Zwei Niveaulinien verdeutlichen die Tendenz der zunehmenden Remanenz B_r bei abnehmendem effektivem Seltenen-Erden-Gehalt und zunehmendem effektivem Bor-Gehalt. Bei einem effektiven Seltenen-Erden-Gehalt von $< 30 \text{ Gew.}\%$ und einem effektiven Bor-Gehalt von $> 0,93 \text{ Gew.}\%$ wird für isostatisch gepreßte Nd-Fe-B-Dauermagnete eine Remanenz B_r von mehr als 1,35 T erreicht. Bezüg-

lich des Bor-Gehalts geht die Remanenz B_r knapp unterhalb der Grenzlinie 2 zum Phasendreieck 1 durch ein Maximum.

In Figur 7 ist die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke bei 150°C für die langsam gekühlten Nd-Fe-B-Dauermagnete aus Tabelle 3 dargestellt. Aus Figur 7 kann man entnehmen, daß sich mit abnehmendem effektivem Bor-Gehalt die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei 150°C erhöht. Gleiches gilt auch für die Koerzitivfeldstärke bei 20°C.

10

Figur 8 zeigt schließlich die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von H_{CJ} für langsam gekühlte Nd-Fe-B-Dauermagnete in Abhängigkeit vom effektiven Gehalt an Seltenen Erden und Bor. Auch hier ergeben sich mit abnehmendem effektivem Bor-Gehalt zunehmend bessere Werte für die Temperaturkoeffizienten. Zusammen mit der ansteigenden Koerzitivfeldstärke H_{CJ} führt dies für langsam gekühlte Magnete zu einer Erhöhung der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei 150°C von unter 4,5 kOe auf Werte bis zu über 5,5 kOe. Diese besonders hohen Werte für die Koerzitivfeldstärke H_{CJ} ergeben sich insbesondere für einen Seltenen-Erden-Gehalt $[SE]_{eff}$ von mehr als 28,9 Gew.%, wobei für den effektiven Bor-Gehalt die Beziehung gilt:

20

$$1,814 - 0,0303[SE]_{eff} \leq [B]_{eff} \leq 1,396 - 0,01491[SE]_{eff}$$

25

Das gleiche Bild zeigt sich für Nd-Fe-B-Dauermagnete, die von etwa 750°C und von Anlaßtemperatur schnell abgekühlt wurden. Gemäß Figur 9 und 10 werden allerdings sowohl für die Temperaturabhängigkeit als auch für die Absolutwerte im Vergleich zu den langsam gekühlt Nd-Fe-B-Dauermagnete etwas bessere Werte erreicht. Dadurch erweitert sich der Bereich, in dem die geforderten Eigenschaften, nämlich eine Remanenz $B_r > 1,35$ T bei Raumtemperatur und eine Koerzitivfeldstärke $H_{CJ} > 5$ kOe bei 150°C, erreicht werden.

30

35

Besonders hohe Werte für die Koerzitivfeldstärke bei 150°C ergeben sich für einen effektiven Gehalt an Seltenen Erden

oberhalb von 28,5 Gew.%, insbesondere 28,7 Gew.%, wobei für den effektiven Bor-Gehalt die Beziehung gilt:

$$1,814 - 0,0303 [SE]_{\text{eff}} \leq [B]_{\text{eff}} \leq 1,478 - 0,01801 [SE]_{\text{eff}}$$

5

Abschließend sei angemerkt, daß neben Nd auch Pr verwendet werden kann, ohne daß die magnetischen Eigenschaften der Dauermagnete beeinträchtigt werden.

Zusammensetzung in Gew.%						Anlaß- temp.	B _r (20°C)	(BH) max	H _{cJ} (20°C)	H _{cJ} (150°C)	TK(H _{cJ}) (20-150°C)
SE, effektiv	B, effektiv	Dy	Co	Cu	Ga	(°C)	(T)	(MGOe)	(kOe)	(kOe)	(%/K)
28,1	0,99	2,8	3,1	0,15	0,22	470	1,386	46,6	16,16	4	-0,579
28,1	0,99	2,8	3,1	0,15	0,22	500	1,372	45,7	15,06		-0,570
28,1	0,99	2,8	3,1	0,15	0,22	530	1,382	46,4	15,57		
28,9	0,98	2,8	3	0,13	0,2	470	1,383	46,4	16,88	4,08	-0,583
28,9	0,98	2,8	3	0,13	0,2	500	1,378	46,1	17,24	4,39	-0,573
28,9	0,98	2,8	3	0,13	0,2	530	1,391	47,0	16,4	3,84	-0,589
29,6	0,97	2,8	2,9	0,1	0,18	470	1,376	46,0	16,27	4,02	-0,579
29,6	0,97	2,8	2,9	0,1	0,18	500	1,36	44,9	16,63	4,11	-0,579
29,6	0,97	2,8	2,9	0,1	0,18	530	1,374	45,8	9,96		
28,7	0,94	2,9	3,1	0,17	0,22	500	1,374	45,8	15,69	4,42	-0,553
28,65	0,95	2,9	3,1	0,16	0,22	500	1,356	44,6	16,43	4,51	-0,558
28,6	0,96	3	3,2	0,16	0,22	500	1,375	45,9	16,89	4,59	-0,560
28,55	0,97	3	3,2	0,15	0,22	500	1,375	45,9	17,58	4,42	-0,576
28,5	0,98	3	3,2	0,15	0,21	500	1,382	46,4	17,15	4,42	-0,571
29,8	0,92	3,1	3,0	0,16	0,22	500	1,341	43,6	18,08	5,36	-0,541
29,8	0,93	3,1	3,0	0,15	0,22	500	1,352	44,4	18,24	5,26	-0,547
29,8	0,95	3,1	3,0	0,15	0,22	500	1,355	44,6	18,11	5,04	-0,555
29,8	0,96	3,1	3,0	0,14	0,22	500	1,363	45,1	17,34	4,49	-0,570
29,8	0,98	3,1	3,0	0,14	0,22	500	1,348	44,1	17,42	4,41	-0,574
29,9	0,94	3,3	3,1	0,14	0,21	440	1,369	45,5	15,95	3,79	-0,586
29,9	0,94	3,3	3,1	0,14	0,21	470	1,342	43,7	17,71	4,67	-0,566
29,9	0,94	3,3	3,1	0,14	0,21	500	1,353	44,4	17,79	4,6	-0,570
29,9	0,94	3,3	3,1	0,14	0,21	530	1,352	44,4	10,62		
29,9	0,94	3,3	3,1	0,14	0,21	560	1,311	41,7	9,55		
29,2	0,93	2,9	3	0,19	0,25	470	1,364	45,2	16,56	4,67	-0,552
29,2	0,93	2,9	3	0,19	0,25	500	1,351	44,3	17	4,95	-0,545
29,2	0,93	2,9	3	0,19	0,25	530	1,366	45,3	16,38	5	-0,534
29,5	0,93	2,9	3	0,17	0,23	470	1,347	44,0	17,57	5,12	-0,545
29,5	0,93	2,9	3	0,17	0,23	500	1,331	43,0	18,21	5,39	-0,542
29,5	0,93	2,9	3	0,17	0,23	530	1,344	43,8	17,97	5,42	-0,537
29,9	0,92	2,9	3	0,16	0,22	470	1,341	43,6	18,62	5,42	-0,545
29,9	0,92	2,9	3	0,16	0,22	500	1,331	43,0	19,08	5,71	-0,539
29,9	0,92	2,9	3	0,16	0,22	530	1,307	41,5	18,56	5,61	-0,537

Tabelle 3

Zusammensetzung in Gew. %						Anlaß- temp.	B _r (20°C)	(BH) _{max}	H _{cJ} (20°C)	H _{cJ} (150°C)	TK(H _{cJ}) (20-150°C)
SE, effektiv	B, effektiv	Dy	Co	Cu	Ga	(°C)	(T)	(MGOe)	(kOe)	(kOe)	(%/K)
28,7	0,94	2,9	3,1	0,17	0,22	500	1,37	45,6	17,16	4,99	-0,546
28,65	0,95	2,9	3,1	0,16	0,22	500	1,341	43,6	18,02	5,15	-0,549
28,6	0,96	3	3,2	0,16	0,22	500	1,374	45,8	17,43	4,9	-0,553
28,55	0,97	3	3,2	0,15	0,22	500	1,372	45,7	16,33	4,61	-0,552
28,5	0,98	3	3,2	0,15	0,21	500	1,362	45,0	16,69	4,79	-0,551
29,8	0,92	3,1	3	0,16	0,22	500	1,343	43,8	18,3	5,59	-0,534
29,8	0,93	3,1	3	0,15	0,22	500	1,351	44,3	18,46	5,5	-0,539
29,8	0,95	3,1	3	0,15	0,22	500	1,35	44,2	18,17	5,18	-0,550
29,8	0,96	3,1	3	0,14	0,22	500	1,354	44,5	16,87	4,71	-0,554
29,8	0,98	3,1	3	0,14	0,22	500	1,344	43,8	16,91	4,78	-0,552
28,8	0,95	3	2,8	0,14	0,26	500	1,359	44,8	18,65	5,66	-0,536
28,8	0,95	3	2,8	0,14	0,26	530	1,361	45,0	18,22	5,67	-0,530
29,2	0,93	2,9	3	0,19	0,25	470	1,354	44,5	18,61	5,65	-0,536
29,2	0,93	2,9	3	0,19	0,25	500	1,343	43,8	18,87	5,67	-0,538
29,2	0,93	2,9	3,0	0,19	0,25	530	1,355	44,6	18,73	5,82	-0,530
29,5	0,93	2,9	3,0	0,17	0,23	470	1,342	43,7	19,71	5,83	-0,542
29,5	0,93	2,9	3,0	0,17	0,23	500	1,323	42,5	19,56	5,92	-0,536
29,5	0,93	2,9	3,0	0,17	0,23	530	1,329	42,9	19,9	6,09	-0,534
29,9	0,92	2,9	3	0,16	0,22	470	1,337	43,4	20,3	6,09	-0,538
29,9	0,92	2,9	3	0,16	0,22	500	1,343	43,8	19,8	5,9	-0,539
29,9	0,92	2,9	3	0,16	0,22	530	1,335	43,3	20	6,09	-0,535

Tabelle 4

Patentansprüche

1. Legierung aus wenigstens einer Seltenen Erde einschließlich Yttrium, aus Eisen, aus den Elementen B, Co, Cu, Ga und Al sowie aus herstellungsbedingten Verunreinigungen, wobei für die effektive Seltenen-Erde-Gehalt $[SE]_{eff}$, den effektiven Bor-Gehalt $[B]_{eff}$, den gemeinsamen Gehalt an Dy, Tb und Ho $[Dy + Tb + Ho]$, den Kobalt-Gehalt $[Co]$, den Kupfer-Gehalt $[Cu]$ und den Gallium-Gehalt $[Ga]$ sowie den Aluminium-Gehalt $[Al]$ die Beziehungen gelten:

$$\begin{aligned}
 &26,9 \text{ Gew.}\% \leq [SE]_{eff} \leq 33 \text{ Gew.}\% \\
 &2,185 - 0,0442 [SE]_{eff} \leq [B]_{eff} \leq 1,363 - 0,0136 [SE]_{eff} \\
 &\quad [Dy + Tb + Ho] \leq 17 \text{ Gew.}\% \\
 &0,5 \text{ Gew.}\% \leq [Co] \leq 5 \text{ Gew.}\% \\
 &0,05 \text{ Gew.}\% \leq [Cu] \leq 0,3 \text{ Gew.}\% \\
 &0,05 \text{ Gew.}\% \leq [Ga] \leq 0,35 \text{ Gew.}\% \\
 &0,02 \text{ Gew.}\% \leq [Al] \leq 0,3 \text{ Gew.}\%
 \end{aligned}$$

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für den effektiven Borgehalt $[B]_{eff}$ die Beziehung gilt:

$$1,814 - 0,0303 [SE]_{eff} \leq [B]_{eff} \leq 1,363 - 0,0136 [SE]_{eff}.$$

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Seltenen-Erden-Gehalt $[SE]_{eff}$ oberhalb von 28,9 Gew.% liegt, wobei für den effektiven Bor-Gehalt die Beziehung gilt:

$$1,814 - 0,0303 [SE]_{eff} \leq [B]_{eff} \leq 1,396 - 0,01491 [SE]_{eff}$$

4. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Seltenen-Erden-Gehalt $[SE]_{eff}$ oberhalb von 28,5 Gew.% liegt, wobei für den effektiven Bor-Gehalt die Beziehung gilt:

$$1,814 - 0,0303 [SE]_{\text{eff}} \leq [B]_{\text{eff}} \leq 1,478 - 0,01801 [SE]_{\text{eff}}$$

5. Legierung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß der Seltenen-Erden-Gehalt $[SE]_{\text{eff}}$ oberhalb von 28,7 Gew.%
liegt.
6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Legierung einen Co-Gehalt zwischen 2,5 und 3,5 Gew.%
aufweist.
7. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß der Cu-Gehalt zwischen 0,1 und 0,2 Gew.% liegt.
8. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Ga-Gehalt zwischen 0,20 und 0,30 Gew.% liegt.
20
9. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Seltenen Erden aus der Gruppe der Elemente Nd, Pr,
Dy, Tb ausgewählt sind.
25
10. Verfahren zur Herstellung eines Dauermagneten aus einer
Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit folgenden Ver-
fahrensschritten:
- Orientieren im Magnetfeld und Pressen von Pulver, das
30 durch Zerkleinern wenigstens eines Schmelzkörpers herge-
stellt worden ist, zu einem Grünling;
 - Sintern des Grünlings bei Temperaturen zwischen 1020 °C
und 1140 °C;
 - Abkühlen des Grünlings auf Temperaturen unterhalb von 300
35 °C, wobei oberhalb von 800 °C mit einer mittleren Kühlge-
schwindigkeit $\Delta T_1/\Delta t_1 < 5$ K/min abgekühlt wird; und

- Anlassen und Abkühlen des Grünlings, wobei für die Anlaßtemperatur T_A in Abhängigkeit von einer mittleren Kühlgeschwindigkeit $\Delta T_2/\Delta t_2$ folgende Beziehungen gelten:

5 für $\Delta T_2/\Delta t_2 < 5 \text{ K/min}$:

$450 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_A \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$ für $[B]_{\text{eff}} < 2,993 - 0,069 [SE]_{\text{eff}}$

$460 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_A \leq 510 \text{ }^\circ\text{C}$ für $[B]_{\text{eff}} > 2,993 - 0,069 [SE]_{\text{eff}}$

10 für $5 \text{ K/min} \leq \Delta T_2/\Delta t_2 \leq 100 \text{ K/min}$:

$450 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_A \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß nach dem Sintern der Grünling für eine Zeit zwischen einer halben Stunde und 2 Stunde auf einer Haltetemperatur zwischen 700 und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wird.

20 12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Rohkörper nach dem Sintern von Haltetemperatur mit einer mittleren Kühlgeschwindigkeit $\Delta T_3/\Delta t_3 > 5 \text{ K/min}$ abgekühlt wird.

5 13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kühlgeschwindigkeiten $\Delta T_2/\Delta t_2$ und $\Delta T_3/\Delta t_3$ zwischen 30 und 50 K/min liegen.

30 14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Rohkörper nach dem Sintern von Haltetemperatur mit einer mittleren Kühlgeschwindigkeit $\Delta T_3/\Delta t_3 < 5 \text{ K/min}$ abgekühlt wird.
35

19

15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kühlgeschwindigkeiten $\Delta T_1/\Delta t_1$ bis $\Delta T_3/\Delta t_3$ zwischen 1
und 2 K/min liegen.

5

Zusammenfassung

Borarme Nd-Fe-B-Legierung und Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten aus dieser Legierung

5

Borarme Nd-Fe-B-Dauermagnete können hohe Koerzitivfeldstärken aufweisen. Dazu müssen die Konzentrationen folgenden Bedingungen genügen

10

$$26,9 \text{ Gew.} \% \leq [\text{SE}]_{\text{eff}} \leq 33 \text{ Gew.} \%$$

$$2,185 - 0,0442 [\text{SE}]_{\text{eff}} \leq [\text{B}]_{\text{eff}} \leq 1,363 - 1,0136 [\text{SE}]_{\text{eff}}$$

$$[\text{Dy} + \text{Tb} + \text{Ho}] \leq 50 \% [\text{SE}]_{\text{eff}}$$

$$0,5 \text{ Gew.} \% \leq [\text{Co}] \leq 5 \text{ Gew.} \%$$

$$0,05 \text{ Gew.} \% \leq [\text{Cu}] \leq 0,3 \text{ Gew.} \%$$

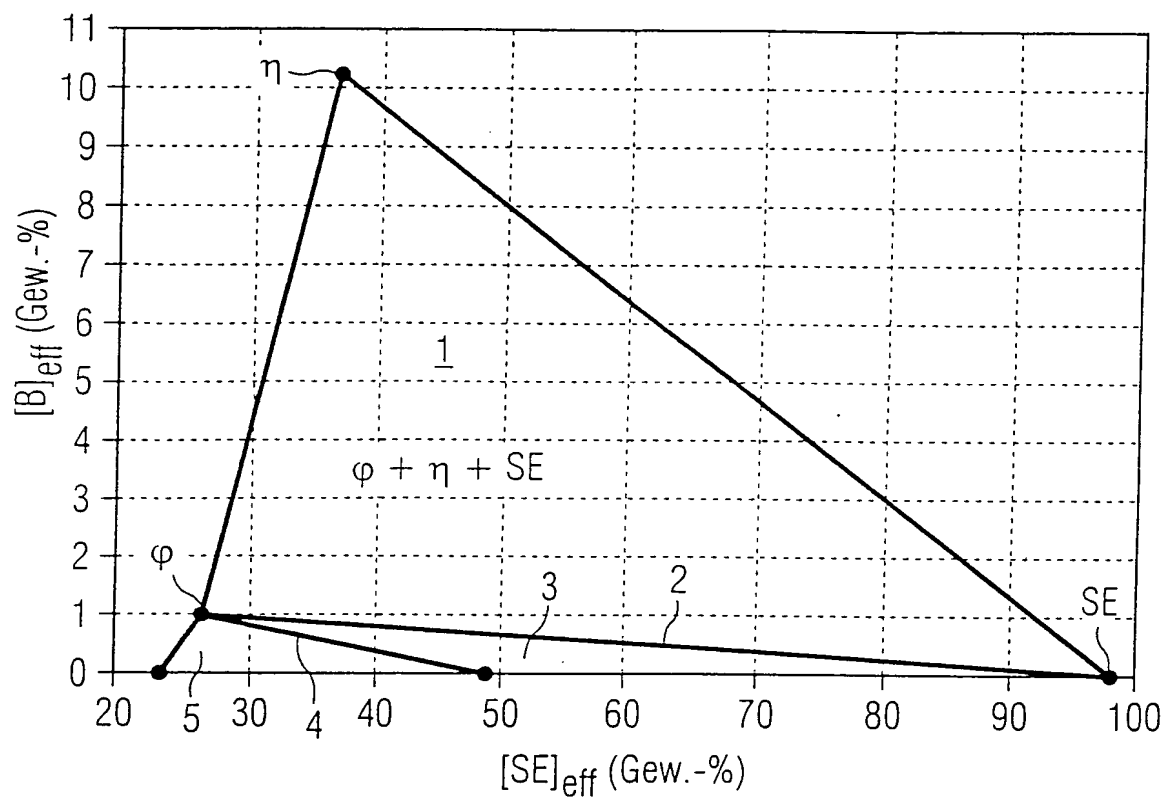
15

$$0,05 \text{ Gew.} \% \leq [\text{Ga}] \leq 0,35 \text{ Gew.} \%$$

$$0,02 \text{ Gew.} \% \leq [\text{Al}] \leq 0,3 \text{ Gew.} \%$$

Figur 7

FIG 1



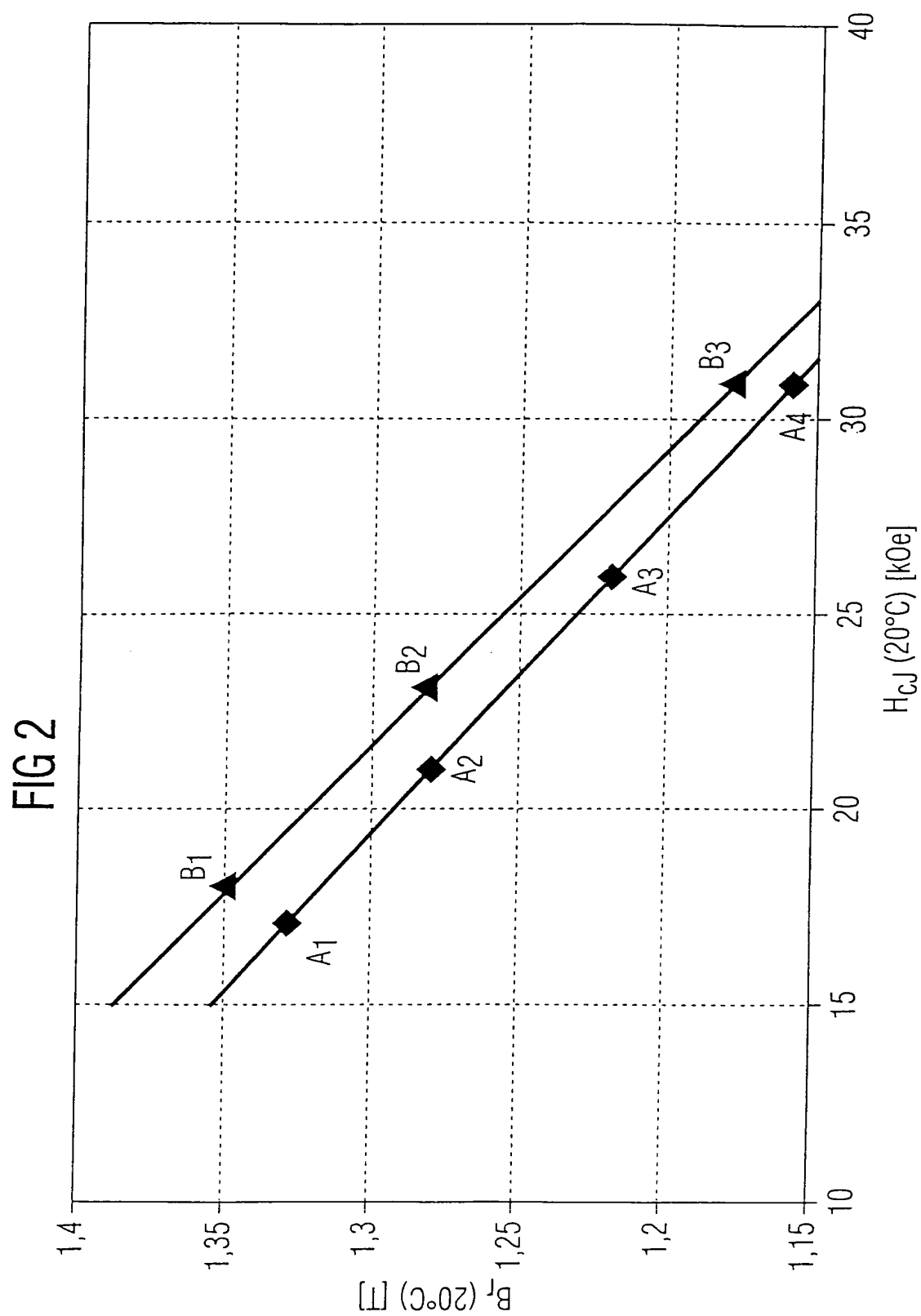


FIG 3

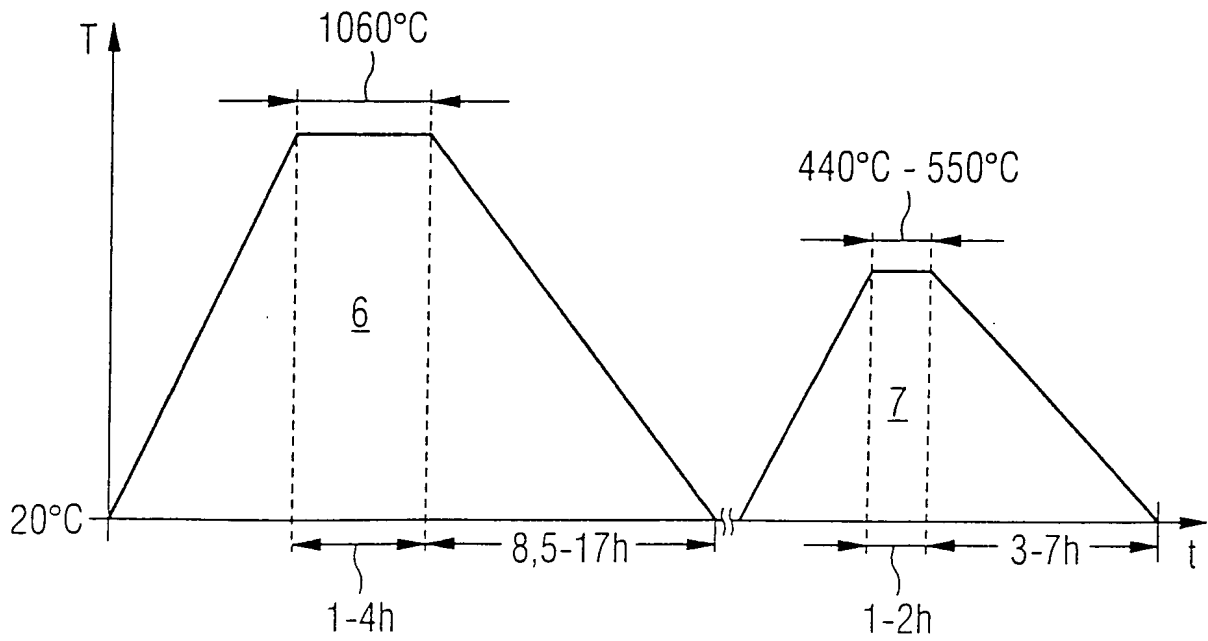
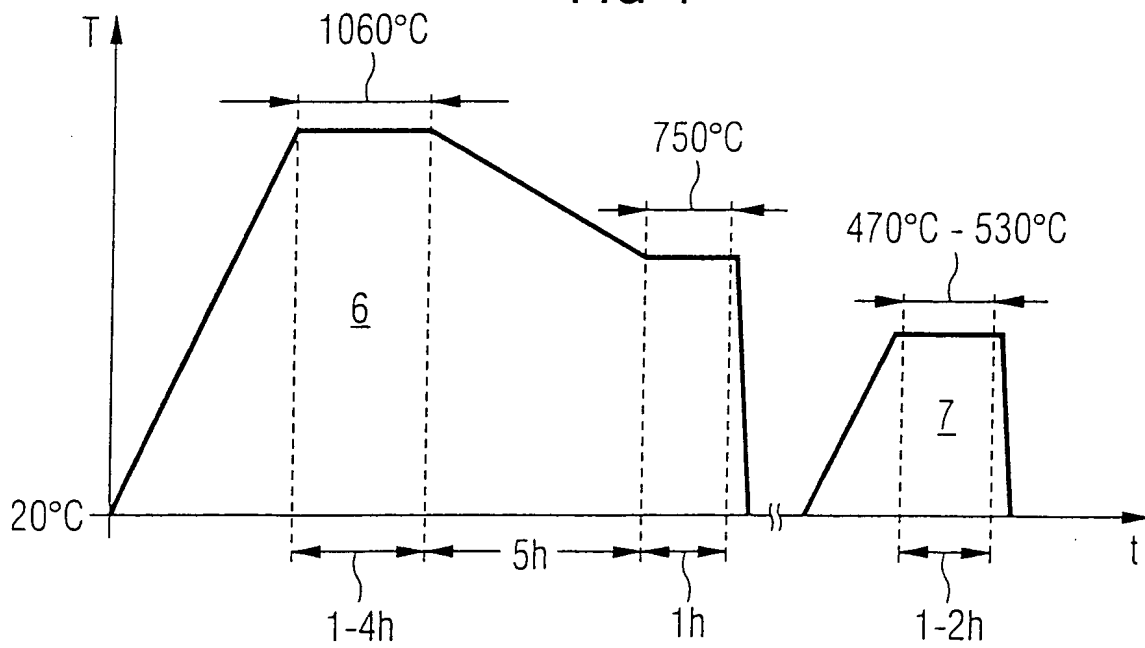


FIG 4



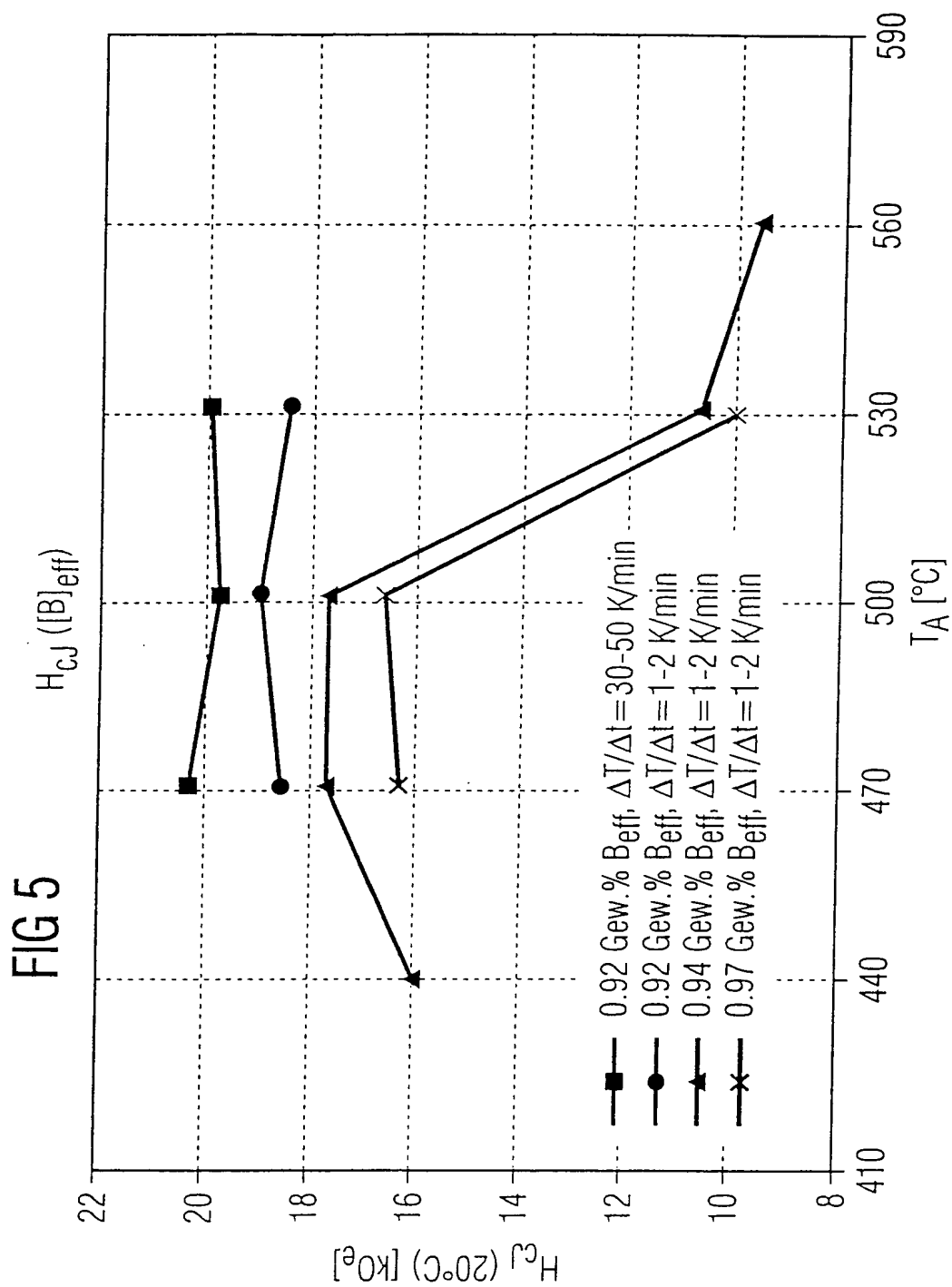


FIG 6

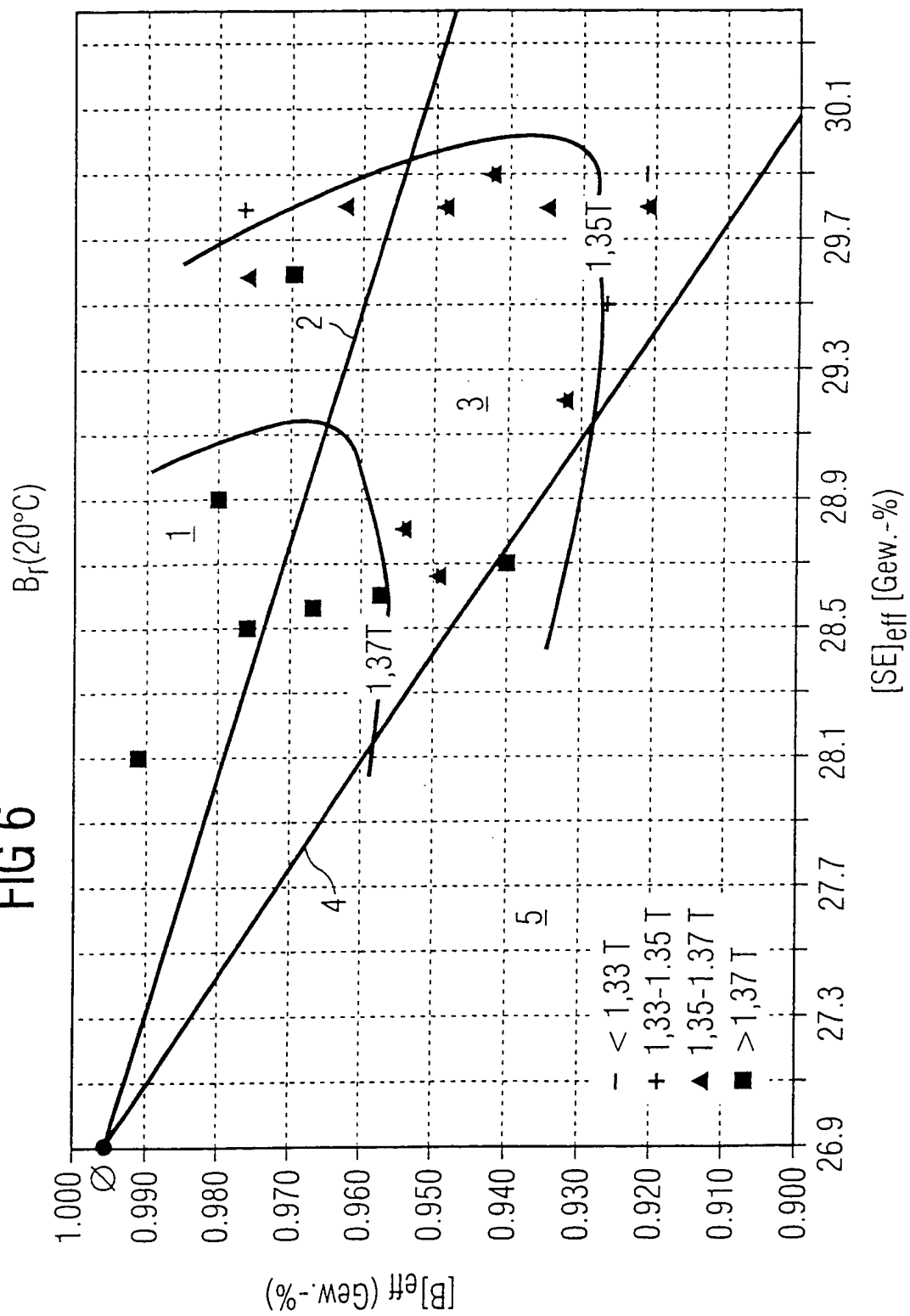


FIG 7

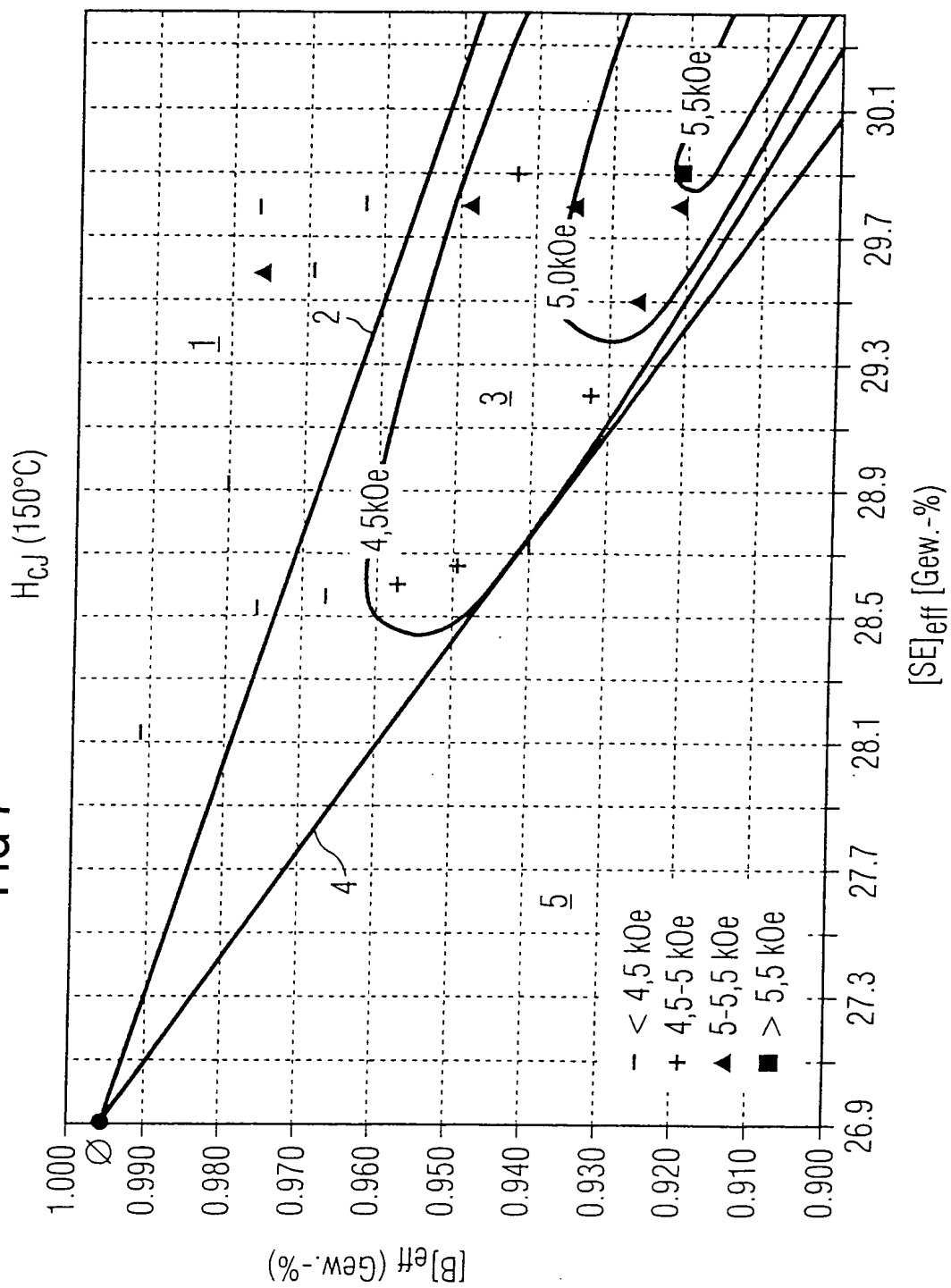


FIG 8

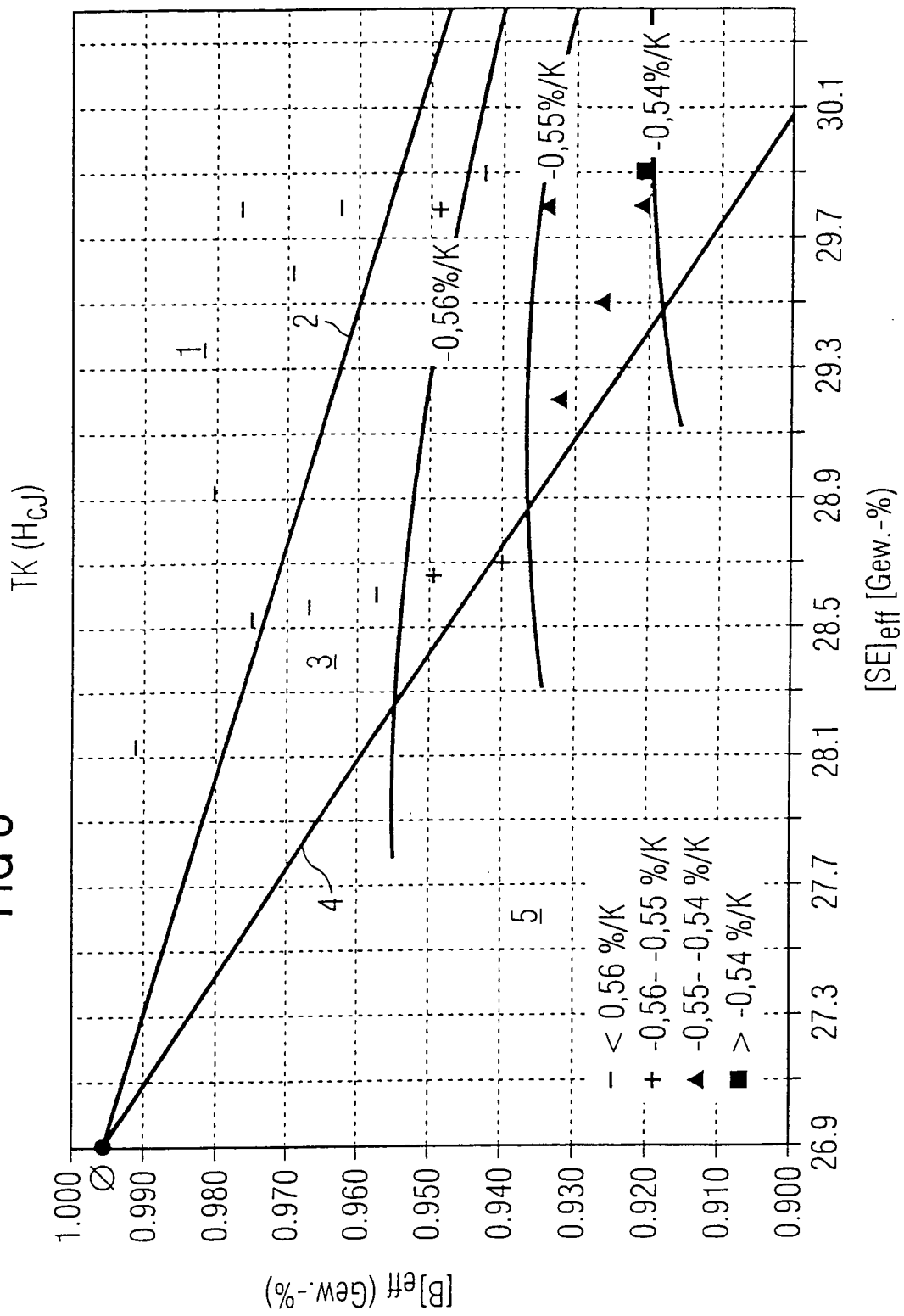


FIG 9

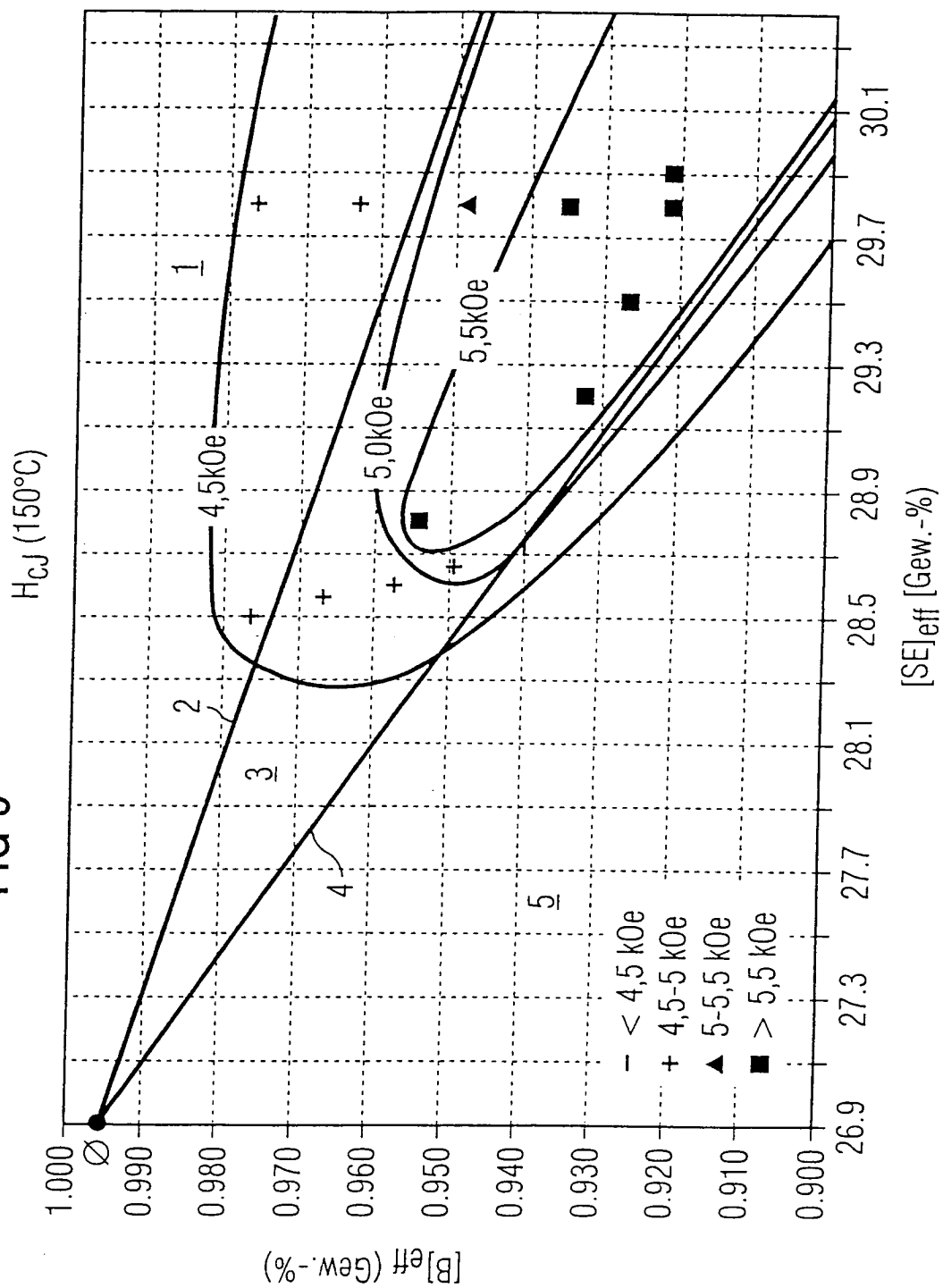


FIG 10

